



Тема 1. Введение в микро и нанотехнологию, краткое повторение ФОМиНЭ

Содержание темы: Понятие нанотехнология; Закон Гордона Мура; Справка по истории; Корпускулярно-волновой дуализм; Гипотеза Планка; Уравнения де Бройля; Соотношение неопределенностей; Волновая функция; Уравнение Шрёдингера; Электронная оболочка; Квантовые числа; Принцип Паули; Связывающие, разрыхляющие и несвязывающие орбитали; НОМО и LUMO; Образование энергетических зон; Уровень Ферми; Зонная структура проводника, полупроводника, диэлектрика; Спектры оптического поглощения; Туннельный эффект; Примесные полупроводники; Примесные зоны; Наклон зон в электрическом поле.

Нанотехнология – научная область, в которой исследователи работают с объектами по размеру меньше 100 нм (10^{-9} м), такими как атомы и молекулы. Процессы нанотехнологии подчиняются законам квантовой механики. **Задачей** нанотехнологии является разработка методов, инструментов (приборов) и материалов для работы с нанообъектами. Нанотехнология включает атомную сборку молекул, новые методы записи и считывания информации, локальную стимуляцию химических реакций на молекулярном уровне и т.д.

Эмпирический закон

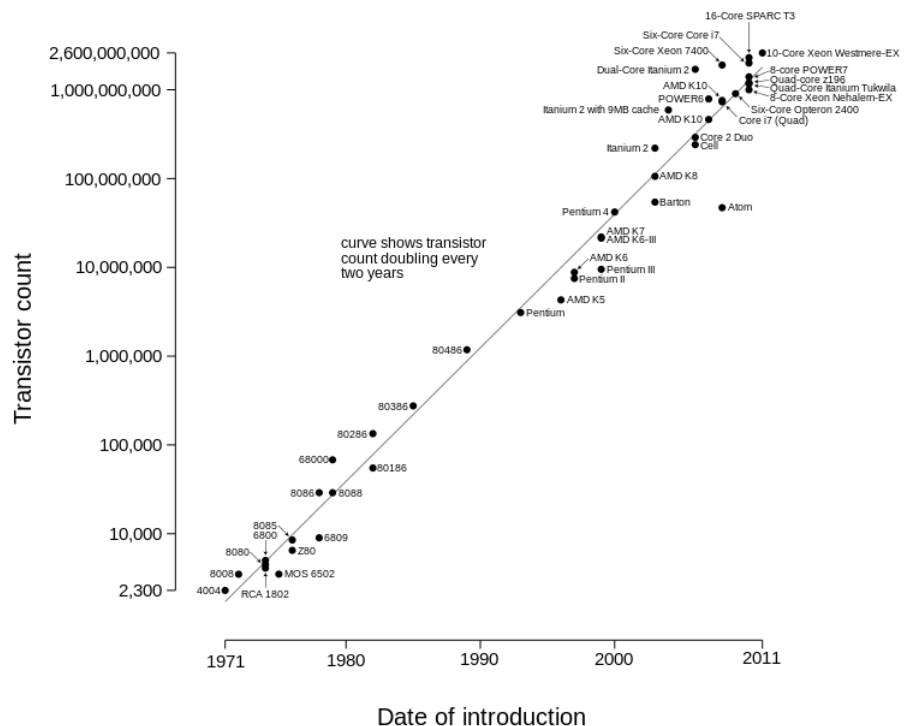
Гордона Мура:

число транзисторов на кристалле интегральной схемы удваивается каждые 2 года.

В 2007 г. Мур заявил, что закон нарушается из-за "неделимости" атома и предела скорости света.

Однако процесс миниатюризации продолжается и по сей день!

Microprocessor Transistor Counts 1971-2011 & Moore's Law



Краткая справка по истории нанотехнологий

Мария Рыбалкина «Нанотехнологии для всех»

Дедушкой нанотехнологий можно считать греческого философа Демокрита. 2400 лет назад он впервые использовал слово “атом” для описания самой малой частицы вещества.

1905

Швейцарский физик Альберт Эйнштейн опубликовал работу, в которой доказал, что размер молекулы сахара составляет примерно 1 нанометр.

1931

Немецкие физики Макс Кнолл и Эрнст Руска создали электронный микроскоп, который впервые позволил исследовать нанообъекты.

1959

Американский физик Ричард Фейнман впервые опубликовал работу, где оценивались перспективы миниатюризации. Основные положения нанотехнологий были намечены в его легендарной лекции “Там внизу – много места” (“There’s Plenty of Room at the Bottom”), произнесенной им в Калифорнийском Технологическом Институте. Фейнман научно доказал, что с точки зрения фундаментальных законов физики нет никаких препятствий к тому, чтобы создавать вещи прямо из атомов. Тогда его слова казались фантастикой только лишь по одной причине: еще не существовало технологии, позволяющей оперировать отдельными атомами (то есть опознать атом, взять его и поставить на другое место). Чтобы стимулировать интерес к этой области, Фейнман назначил приз в \$1000, тому, кто впервые запишет страницу из книги на булавочной головке, что, кстати, осуществилось уже в 1964 году.

1968

Альфред Чо и Джон Артур, сотрудники научного подразделения американской компании Bell, разработали теоретические основы нанообработки поверхностей.

1974

Японский физик Норио Танигучи ввел в научный оборот слово “нанотехника”, предложив называть так механизмы размером менее 1 микрона.

1981 Германские физики Герд Бинниг и Генрих Рорер создали сканирующий туннельный микроскоп - прибор, позволяющий осуществлять воздействие на вещество на атомарном уровне. Через четыре года они получили Нобелевскую премию.

1985

Американские физики Роберт Керл, Хэррольд Крото и Ричард Смолли создали технологию, позволяющую точно измерять предметы диаметром в один нанометр.

1986

Создан атомносиловой микроскоп, позволяющий, в отличие от туннельного микроскопа, осуществлять взаимодействие с любыми материалами, а не только с проводящими.

1986

Нанотехнология стала известна широкой публике. Американский футуролог Эрик Дрекслер опубликовал книгу, в которой предсказал, что нанотехнология в скором времени начнет активно развиваться.

1989

Дональд Эйглер, сотрудник компании IBM, выложил название своей фирмы атомами ксенона.

1998

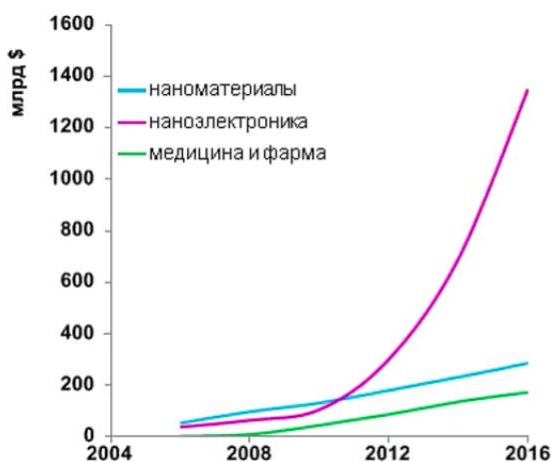
Голландский физик Сеез Деккер создал нанотранзистор.

2000

Администрация США объявила “Национальную нанотехнологическую инициативу” (National Nanotechnology Initiative). Тогда из федерального бюджета США было выделено \$500 млн. В 2002 сумма ассигнований была увеличена до \$604 млн. На 2003 год “Инициатива” запросила \$710 млн., а в 2004 году правительство США приняло решение увеличить финансирование научных исследований в этой области до \$3,7 млрд. в течение четырех лет. В целом, мировые инвестиции в нано в 2004 году составили около \$12 млрд.

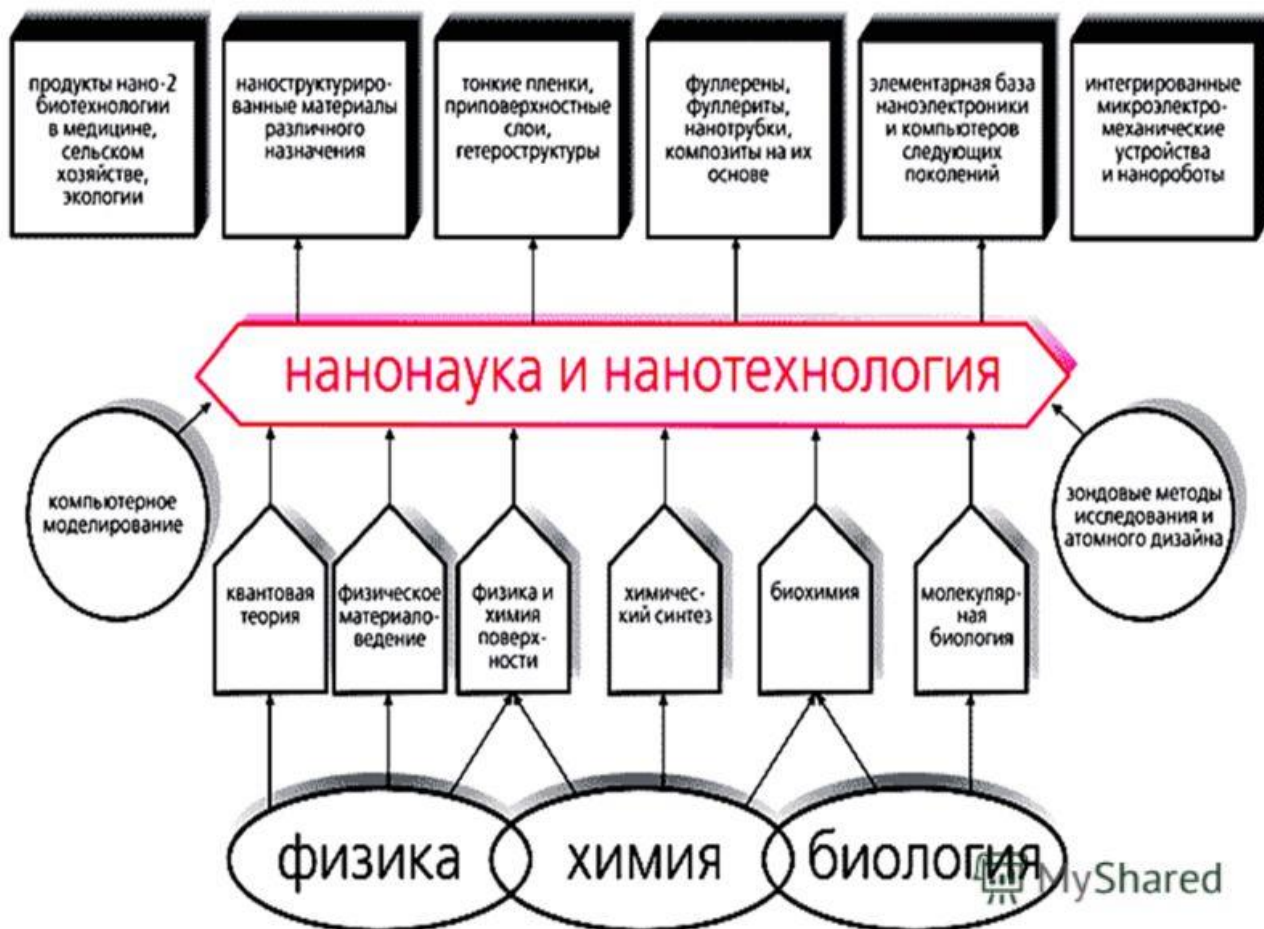
2004

Администрация США поддержала “Национальную наномедицинскую инициативу” как часть National Nanotechnology Initiative.



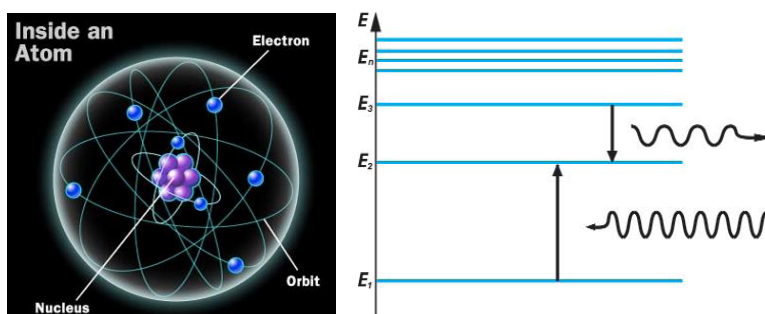
Основной драйвер роста рынка - колоссальный спрос на мобильные цифровые устройства

И вообще



Корпускулярно-волновой дуализм

Энергетические уровни электронов в атомах:



Энергетическим спектром называется набор разрешенных значений энергии, которые могут иметь электроны в рассматриваемой системе.

В свободных атомах электроны располагаются на отдельных энергетических уровнях – это так называемый **дискретный спектр**.

Квантововолновой дуализм (ещё немного истории)

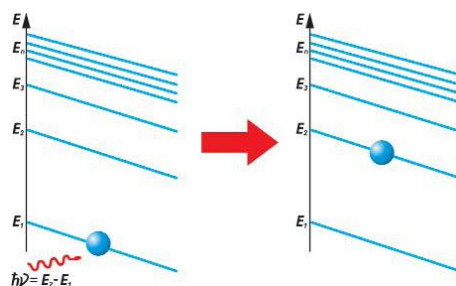
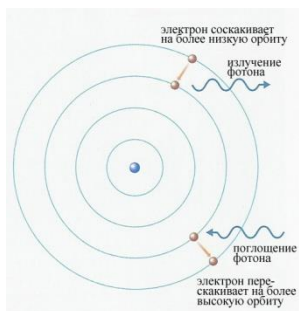
Первые научные воззрения на природу света принадлежат великим ученым XVII века – Ньютону и Гюйгенсу. Они придерживались противоположных взглядов: Ньютон считал, что свет представляет собой поток частиц (корпускул). Гюйгенс полагал, что свет – это волновой процесс. По Ньютону получалось, что чем больше оптическая плотность среды, тем больше в ней скорость распространения света, по Гюйгенсу – наоборот. Сначала “победила” теория Ньютона, чей непререкаемый авторитет попросту “задавил” идеи Гюйгенса. Но в начале XIX века Огюст Френель представил свою работу по интерференции и дифракции света, и доказал, что свет представляет собой волновой процесс. Затем в конце XIX века теория теплового излучения, разработанная Рэлеем и Джинсом, показала, что все тела должны излучать очень большую энергию в виде электромагнитных волн с очень высокой частотой и каждое тело, потеряв всю свою энергию, быстро бы замерзло до отрицательных температур. Лишь в 1900м году разрешить это противоречие сумел не мецкий ученый Макс Планк, выдвинув гипотезу квантов света.

Суть гипотезы Планка: атомы вещества могут испускать и поглощать свет, но не непрерывно, а в виде отдельных порций (квантов или фотонов). Причём энергия отдельного кванта пропорциональна частоте световой волны:

$$E = h \cdot \nu$$

где E – энергия кванта света, называемого также фотоном;

ν – его частота; $h = 1,054 \cdot 10^{34}$ Дж·с – постоянная Планка



Итак, принципиальное свойство света – его двойственная природа, или **корпускулярно-волновой дуализм**. С одной стороны, свет – это совокупность электромагнитных волн разной частоты, с другой – это поток частиц (квантов, фотонов). Чтобы увидеть ту или другую сторону природы света, нужно поставить соответствующие опыты. Например, если мы поставим опыты по интерференции или дифракции света, то убедимся, что свет – это волновой процесс. Если же поэкспериментируем с фотоэффектом, то убедимся, что свет – это поток фотонов.

Как ни удивительно но опыты по дифракции электронов дали картины аналогичные волновым проявлениям света! При том, что дискретность электронного заряда до сих пор указывала на корпускулярную природу электронов.

В 1923 г. Луи де Бройль выдвинул гениальную гипотезу об **универсальности корпускулярно-волнового дуализма для всех форм материи**: каждая микрочастица электрон, нейтрон и даже фотон имеет некий внутренний периодический процесс, так что квантовые (корпускулярные) свойства частиц обусловлены тем, что энергия, импульс и масса при их излучении веществом локализованы, а волновые свойства проявляются в их статистических закономерностях распределения в пространстве.

Энергия и импульс частицы связаны с частотой и длиной соответствующей волны **уравнениями де Бройля**:

$$\varepsilon = h\nu = \hbar\omega = \frac{hc}{\lambda} \quad \varepsilon = \hbar\omega$$

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} = \hbar k \quad p = \hbar k$$

Длина волны де Бройля λ обратно пропорциональна импульсу частицы p . Фактически это означает, что для больших тяжелых частиц длина волны очень мала, и волновые свойства таких частиц заметить практически невозможно.

Принцип дополнительности

В 1927 году Нильс Бор сформулировал **принцип дополнительности**, согласно которому невозможно точно измерить одну физическую величину микрообъекта без потери информации о величине, дополнительной к ней.

Суть этого закона описывается **соотношением неопределенностей Гейзенберга**:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad \Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

Если Δx – неопределенность координаты частицы, а Δp – неопределенность проекции импульса частицы p на ось x , то произведение этих неопределенностей должно быть не меньше постоянной.

Иными словами, невозможно устранить взаимодействие частиц с измерительными приборами! Это в корне нарушает "объективные" принципы классической физики. В итоге возникает парадокс: наблюдаемые события повинуются закону случая. Например, с точки зрения квантовой теории нет никакой причины, по которой распалось именно то ядро, которое распалось. Оно распалось просто так, спонтанно. Теория может предсказать лишь вероятность распада конкретных ядер.

Согласно тем же законам квантового мира невозможно указать и точное расположение электрона в атоме – он как бы “размазан” вокруг положительно заряженного ядра. Тем не менее, мы можем утверждать, что с определенной долей вероятности данный электрон находится на той или иной орбите. То есть описание состояния объектов микромира носит чисто вероятностный характер. Понятие **траектории** частиц при этом теряет смысл и возникают их **состояния**.

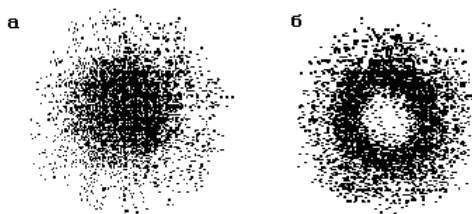


Рис 6.6. Электронное облако как набор моментальных "фотографий" электрона:
а - вид со стороны; б - вид в сечении

Геометрическое представление атомной орбитали – область пространства, ограниченная поверхностью с одинаковой плотностью вероятности, так что внутри неё вероятность нахождения электрона лежит в диапазоне $0,9 \div 0,99$.

Волновая функция

В 1926 г. Шрёдингер сказал, что каждой частице соответствует комплексная **волновая функция** Ψ , которая обладает свойствами классической волны и **ОПИСЫВАЕТ СОСТОЯНИЕ ЧАСТИЦЫ**. В частности, вероятность dP того, что частица находится в объеме dV , выражается через квадрат модуля этой функции:

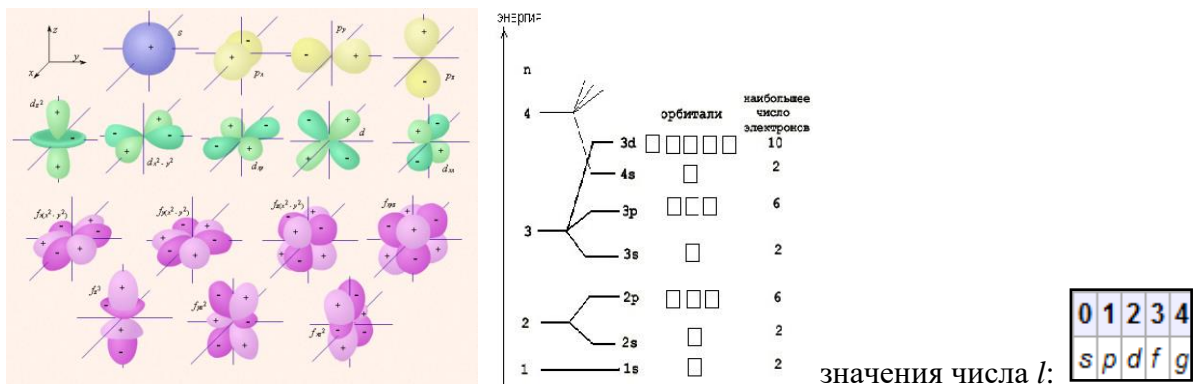
$$|\psi(\vec{r}, t)|^2 = dP / dV$$

Волновая функция частицы подчиняется **уравнению Шрёдингера**:

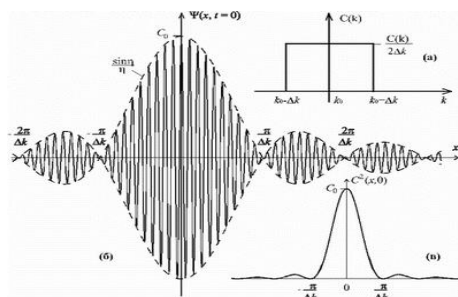
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \right] \Psi(\vec{r}, t)$$

Решение уравнения для электронов в атоме даёт конкретные функции-состояния называемые атомными орбиталями: $\Psi_{n, l, m}$. Собственные числа этих собственных функций называются **квантовыми числами** (n, l, m).

Электронная оболочка - совокупность орбиталей с одинаковым квантовым n .



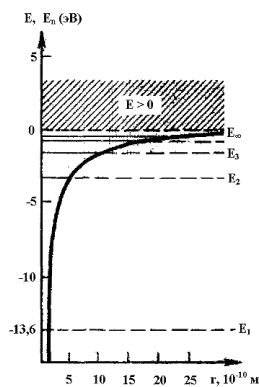
Решение же уравнения для свободного электрона (или фотона) даёт картину распределения его в пространстве в виде так называемого **волнового цуга**:



Энергия электрона в атоме

Принцип Паули: два и более электрона в атоме не могут одновременно находиться в одном и том же квантовом состоянии, т.е. иметь одинаковые квантовые числа, поэтому все электроны в атоме в сущности находятся в разных состояниях, хотя и могут иметь при этом одинаковые энергии.

Отметим, что чтобы вырвать электрон из атома и сделать энергию его свободного движения хотя бы равной 0, надо дать положительную энергию, поэтому энергия электрона в атоме считается величиной отрицательной ($E_n < 0$) !



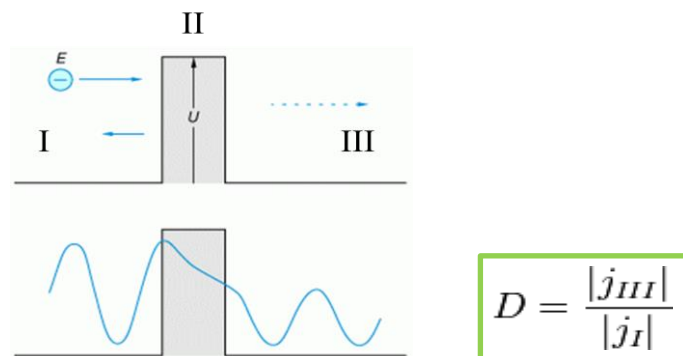
$$E = -\frac{me^4}{n^2\hbar^2}$$

Туннельный эффект

С точки зрения классической механики очевидно, что никакое материальное тело, имеющее энергию E , не может преодолеть потенциальный барьер высотой V , если $V > E$. Если принять за материальное тело мяч, а за потенциальный барьер – очень высокий бетонный забор, то понятно, что если кинуть мяч в сторону забора недостаточно высоко, он не перелетит забор. Однако если в качестве материального тела рассмотреть электрон, то оказывается, что даже если высота потенциального барьера выше, чем собственная энергия электрона, то он с определенной вероятностью может оказаться с другой стороны барьера, как если бы в “заборе” оказалась некая “дырка” или туннель. Квантовый электрон проходит сквозь эту преграду, подобно тому, как рентгеновские волны свободно проходят сквозь материальные объекты.

Ток, проходящий через барьер зависит от коэффициента прозрачности барьера.

Коэффициент прозрачности барьера D – отношение плотности потока прошедших частиц J_{III} к плотности потока упавших J_I :



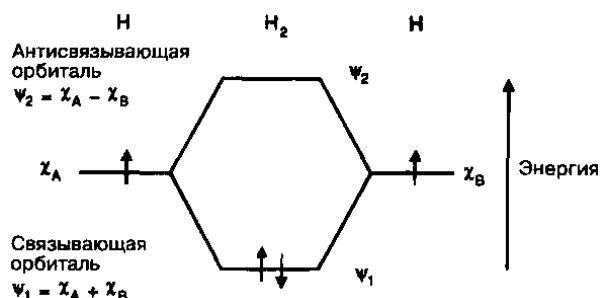
Если взять два проводящих вещества, расположить их на расстоянии 0,5 нм друг от друга и приложить к ним сравнительно малую разность потенциалов (до 1 В), то между ними возникнет электрический ток, обусловленный туннельным эффектом, который называется туннельным током.

Взаимодействие атомов в молекулах

Химические связи которые образуют между собой атомы в молекулах имеют свою классификацию: ковалентные, ионные, металлические, водородные, Ван-дер-Ваальсовы. При этом происходит перекрытие электронных облаков соседних атомов, которое приводит к квантовому взаимодействию электронов и изменению их исходных энергетических уровней.

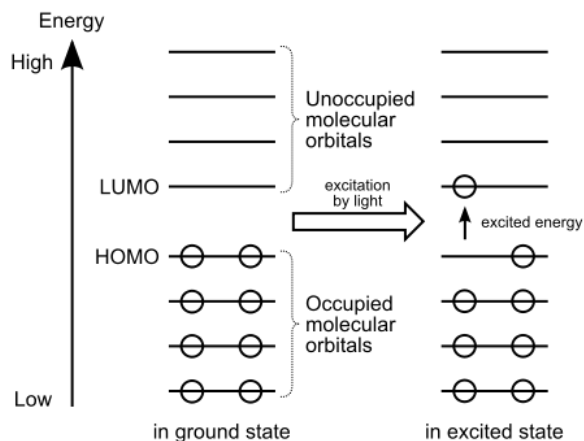
Существует 3 типа молекулярных орбиталей: связывающие, разрыхляющие и несвязывающие.

Электроны на связывающих молекулярных орбиталях упрочняют связь, на разрыхляющих – дестабилизируют, несвязывающие – вообще не участвуют. Молекула является устойчивой лишь в том случае, если число электронов на связывающих орбиталях превышает число электронов на разрыхляющих. По аналогии с атомными s-, p-, d-, f- орбиталями молекулярные орбитали обозначают греческими буквами σ -, π -, δ -, γ -.



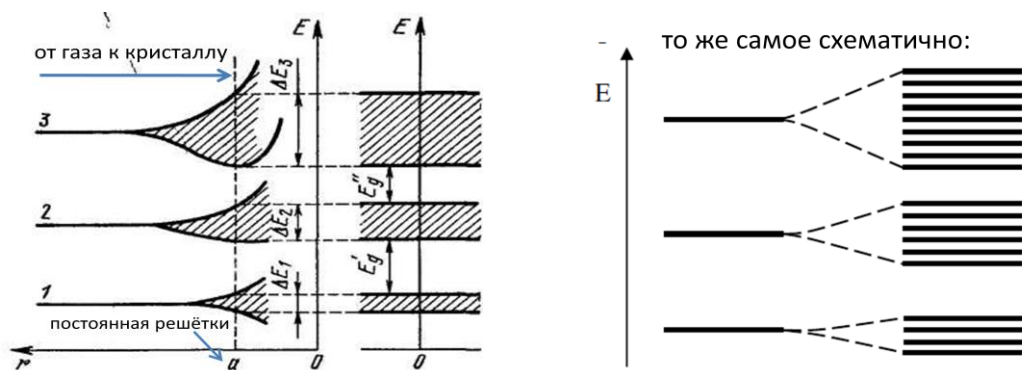
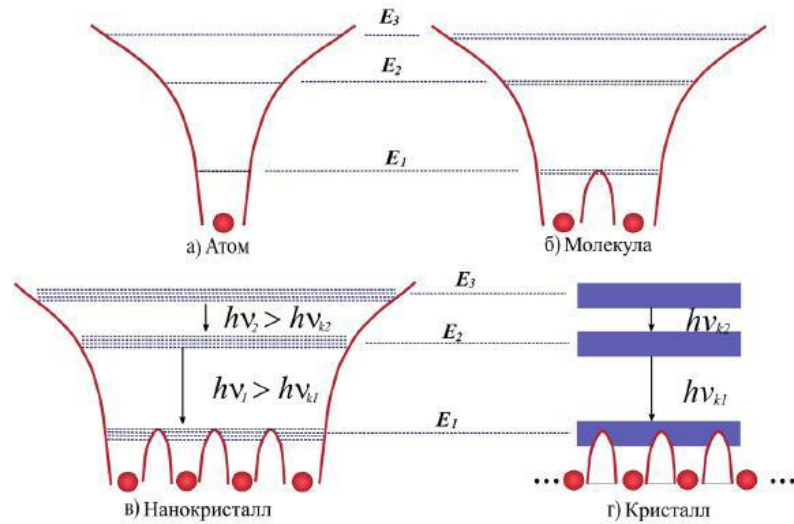
В более крупной молекуле таких уровней, разумеется, больше чем два.

При этом последняя занятая электронами молекулярная орбиталь называется HOMO (highest occupied molecular orbital), а первая свободная – LUMO (lowest unoccupied molecular orbital).



Образование энергетических зон

С увеличением числа взаимодействующих атомов (при переходе к жидкостям и твёрдым телам) расщепление отдельных уровней на множество практически неразличимых состояний приводит к возникновению разрешённых зон, между которыми располагаются запрещённые:

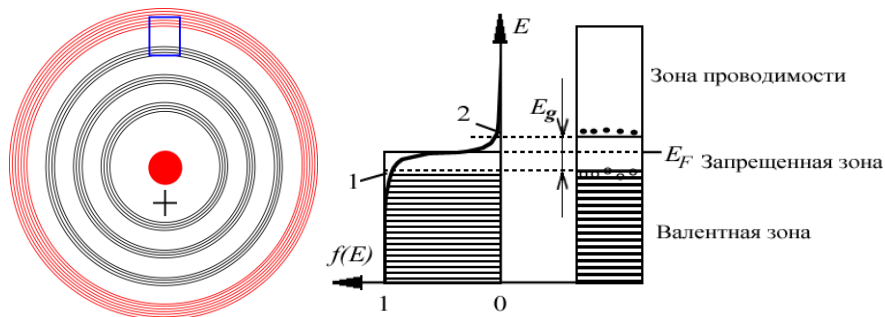


Уровень Ферми

При температуре 0 К электроны заполняют уровни в зонной структуре вещества до некоторого уровня Ферми.

При этом верхняя заполненная зона называется **валентной зоной** (зона, где сидят те самые валентные электроны), а нижняя "пустая" – **зоной проводимости** (зона, где электроны могут путешествовать по кристаллу). **Запрещённой зоной** называется диапазон энергий, которыми не могут обладать электроны.

Формально же **уровнем Ферми** называется энергетический уровень, где электроны должны были бы располагаться с вероятностью $f(E) = 50\%$ при условии НЕдискретности спектра.



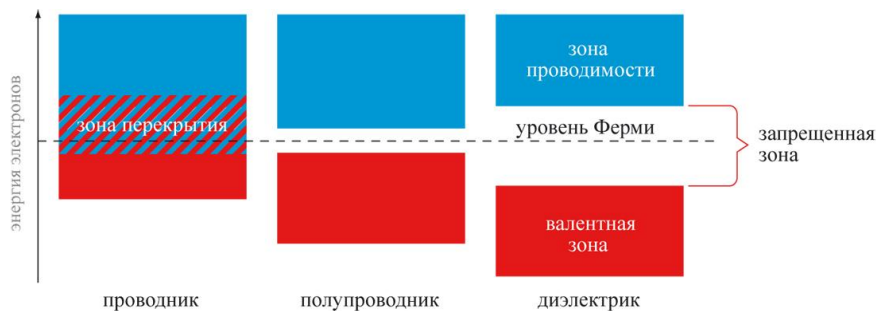
Проводник, полупроводник, диэлектрик

Степень заполнения зон электронами (т.е. расположение уровня Ферми в зонной структуре) определяет свойства вещества, такие как электрическую проводимость, поглощение света и т.д.

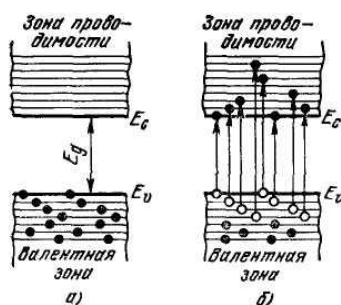
Материалы, у которых зона проводимости и валентная зона перекрываются (между ними нет энергетического зазора), образуя одну единую зону (её также называют зоной проводимости), являются **проводниками**.

Материалы, у которых зоны не перекрываются и расстояние между ними (ширина запрещенной зоны) составляет $E_g > 3$ эВ, называются **диэлектриками**. При этом для того, чтобы перевести электрон из валентной зоны в зону проводимости требуется значительная энергия, поэтому диэлектрики ток практически не проводят.

Материалы, у которых зоны не перекрываются и расстояние между ними лежит в интервале $E_g = 0,1-3$ эВ, называются **полупроводниками**. При этом для того, чтобы перевести электрон из валентной зоны в зону проводимости требуется энергия меньшая, чем для диэлектрика, поэтому на проводимость сильно влияет температура и освещение.

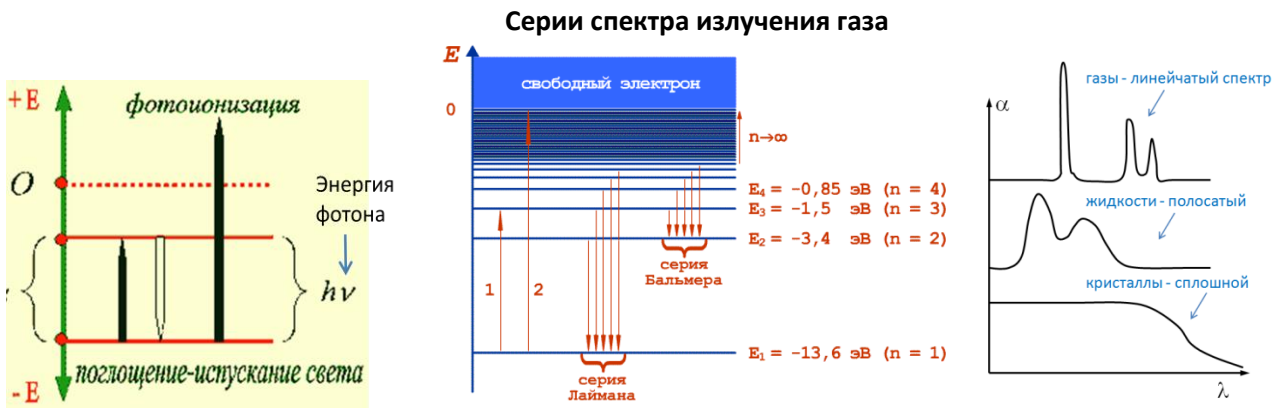


Перепрыгивая вверх через запрещённую зону (например при поглощении фотона), **валентный электрон** становится **электроном проводимости**, а на его месте остаётся т.н. **дырка** – отсутствие электрона в химической связи, которое считается положительной квазичастицей и тоже может путешествовать по кристаллу, словно пузырьрёк в воде.



Спектры оптического поглощения

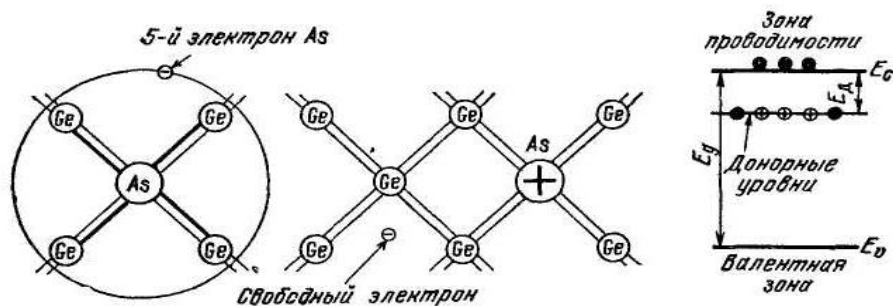
Спектры оптического поглощения (зависимость степени поглощения от длины волны света) у атомов, молекул и твёрдых тел существенно отличаются друг от друга, так как у веществ с зонами гораздо больше поглощающих свет состояний. У газов – линейчатые спектры, у жидкостей полосатые, кристаллы же часто демонстрируют сплошные спектры.



Примесные полупроводники

Химически чистые полупроводники называются **собственными полупроводниками** (содержание посторонних примесей не превышает 10^{-8} %). Концентрация дырок p в них всегда равна концентрации свободных электронов n , поднятых в зону проводимости.

Если в кристалле германия (Ge) часть атомов заместить атомами пятивалентного мышьяка (As), то пятый электрон связей не образует и находится на донорном энергетическом уровне, который размещается у дна зоны проводимости (готовый перейти в «гуляющее» состояние при подаче небольших энергий). Такие материалы называются **полупроводниками n-типа**.



Если же часть атомов Ge заместить атомами трёхвалентного индия (In), то в кристалле возникнут "неукомплектованные" связи, т.е. по сути, дырки. Электрон, попадающий в такую связь, оказывается на **акцепторном** энергетическом уровне, который размещается у потолка валентной зоны (уходя от индия в кристалл электрон отдаёт немножко энергии, потому что в кристалле он менее подвижен). Такие материалы называются **полупроводниками p-типа**.

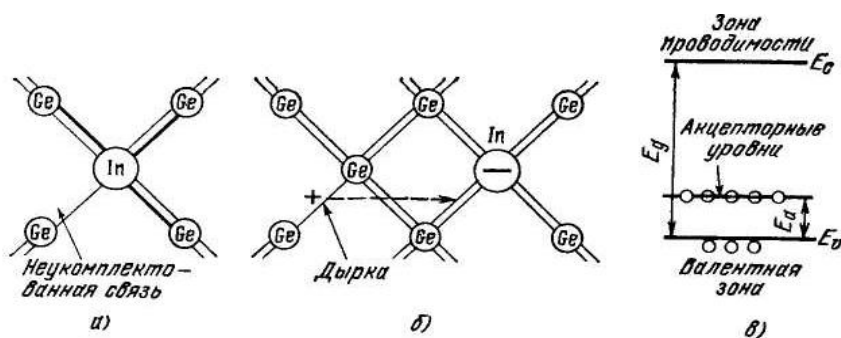
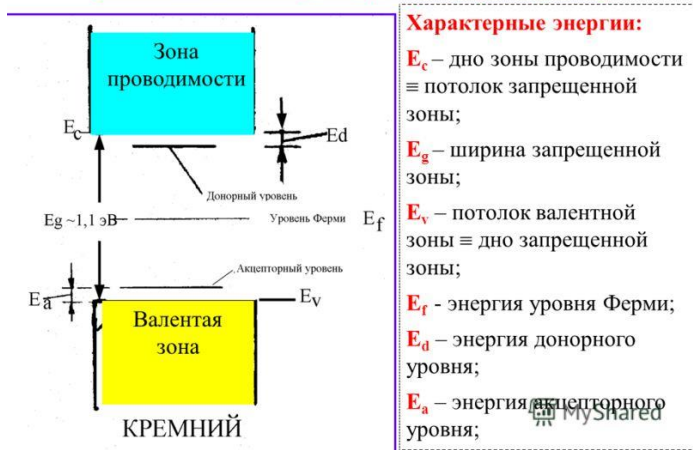
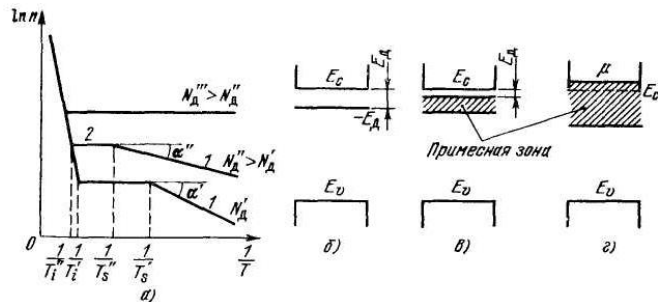


Схема зонной структуры полупроводника



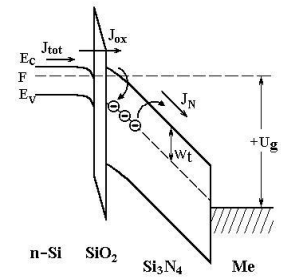
- Характерные энергии:**
- E_c – дно зоны проводимости \equiv потолок запрещенной зоны;
 - E_g – ширина запрещенной зоны;
 - E_v – потолок валентной зоны \equiv дно запрещенной зоны;
 - E_f – энергия уровня Ферми;
 - E_d – энергия донорного уровня;
 - E_a – энергия акцепторного уровня;

При увеличении концентрации примесей настолько, что они начинают взаимодействовать друг с другом, примесные уровни начинают расщепляться и превращаться в **примесные зоны**, формируя своё цыганское государство внутри местного ортодоксального.

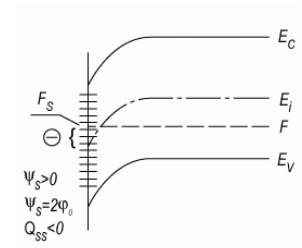


Наклон зон в электрическом поле

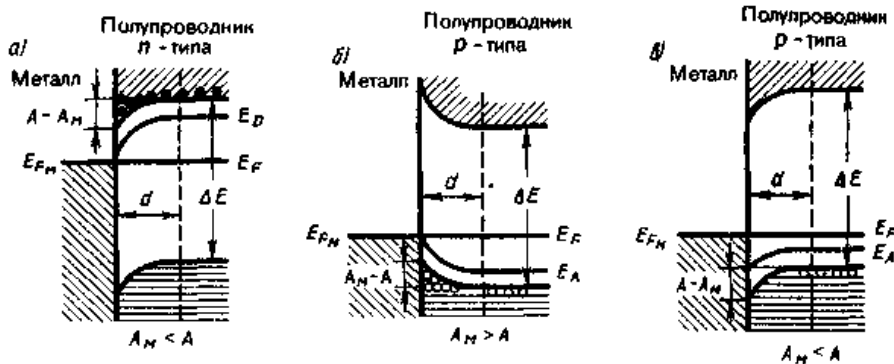
Известно, что протекание тока происходит при подаче внешнего электрического напряжения (полюсы + и -). При этом к уровню энергии электрона добавляется его потенциальная энергия в этом электрическом поле, и зоны в результате наклоняются, а электроны бегут **НАВСТРЕЧУ** наклону (против направления тока).



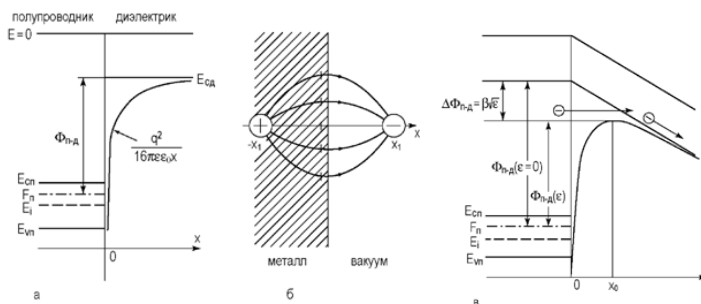
Такие поля могут возникнуть в веществе не только по внешним причинам. На границе вещества могут быть «оборванные» химические связи, которые являются нескомпенсированным электрическим зарядом (т.н. **поверхностные состояния**), который создаёт своё электрическое поле и приводит к приповерхностному изгибу зон.



По тем же причинам зоны искривляются, если материал имеет контакт с материалом, обладающим другим энергетическим потенциалом (часть электронов перетекает туда, где «жизнь теплее», и создают так называемый **пространственный заряд**, который создаёт своё электрическое поле).



Ещё один вариант изгиба уровня – воздействие **сил изображения**: электрон улетая от металла оставляет позади нескомпенсированный заряд, который тянет его обратно, создавая опять-таки электрическое поле.



Басня:

Старая Мудрая Кошка лежала на травке и грелась на солнышке. Тут мимо нее пронёсся маленький шустрый котёнок. Он кувырком прокатился мимо кошки, потом резво подскочил и снова начал бегать кругами.

— Что ты делаешь? – лениво поинтересовалась кошка.

— Я пытаюсь поймать свой хвост! – запыхавшись, ответил котёнок.

— Но зачем? – засмеялась кошка.

— Мне сказали, что хвост – моё счастье. Если я поймаю свой хвост, то поймаю и свое счастье. Вот я и бегаю уже третий день за своим хвостом. Но он всё время ускользает от меня.

Старая Мудрая Кошка улыбнулась так, как это умеют делать только Старые Кошки и сказала: — Когда я была молодой, мне тоже сказали, что в моём хвосте – моё счастье. Я много дней бегала за своим хвостом и пыталась схватить его. Я не ела, не пила, а только бегала за хвостом. Я падала без сил, вставала и опять пыталась поймать свой хвост. В какой-то момент я отчаялась. И просто пошла, куда глаза глядят. И знаешь, что я вдруг заметила?

— Что? — с удивлением спросил котёнок.

— Я заметила, что, куда бы я ни шла, мой хвост везде идет за мной. За счастьем не надо бежать. Надо выбрать свою дорогу, и счастье будет идти вместе с тобой.